

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-186490

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)9月21日

C 04 B 41/85  
35/528216-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑭ 発明の名称 ガス拡散電極の製造方法

⑯ 特 願 昭59-39266

⑰ 出 願 昭59(1984)3月1日

|         |           |                   |           |
|---------|-----------|-------------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 山 野 辺 輝 治 | 東京都品川区南品川3丁目4番10号 | 東芝電池株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 渡 部 道 雄   | 東京都品川区南品川3丁目4番10号 | 東芝電池株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 佐 藤 ひ と み | 東京都品川区南品川3丁目4番10号 | 東芝電池株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 稲 田 関 昭   | 東京都品川区南品川3丁目4番10号 | 東芝電池株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 東芝電池株式会社  | 東京都品川区南品川3丁目4番10号 |           |

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガス拡散電極の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1). 活性炭もしくは触媒を吸着した活性炭に、撥水性の微粒子を混合もしくは付着させた後、該微粒子の融点以上の温度で加熱し、撥水性の微粒子を部分的に活性炭表面に溶着せしめるガス拡散電極の製造方法。

(2). 該撥水性の微粒子を活性炭に混合もしくは付着させる方法が、撥水性の微粒子の分散液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造方法。

(3). 該撥水性の微粒子が、フッ素系樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載のガス拡散電極の製造方法。

(4). 該フッ素系樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のガス拡散電極の製造方法。

(5). 該撥水性の微粒子が、 $0.01\mu\sim 50\mu$ の粒度を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のガス拡散電極の製造方法。

(6). 該撥水性の微粒子が、活性炭との重量比で活性炭を100とすると $0.1:100\sim 40:100$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第5項記載のガス拡散電極の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は活性炭を撥水处理することにより、電極の寿命を長くし、かつ電気抵抗の小さなガス拡散電極の製造方法に関するものである。

従来から、空気電池等のガス拡散電極は、活性炭、バインダー、撥水剤とを混合して使用している。特開昭49-41830のように、バインダーと撥水剤とを兼ねてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末を用いるのもあつた。空気電池は貯蔵特性、高温高圧下での放電等において、ガス拡散電極の撥水性が重要なポイントであつた。しかし、PTFEの量を多くするとガス拡散電極のガス透過性が悪

くなり作動電圧が低下し、さらに活性炭自体撥水处理されてないため、長期貯蔵性が良好でなかった。

また、液体もしくは個体撥水剤を溶剤に溶かして活性炭に含浸させ、溶剤を蒸発させる製造方法もあつたが、撥水剤が活性炭の全表面を覆つてしまい、ガス拡散電極の電気抵抗が大きくなるため、放電作動電圧が低くなつた。また撥水剤の量を少なくすると十分な撥水効果が得られない欠点があつた。

また、特開昭50-138344のように、撥水性物質として、粉末状のフッ化黒鉛(CF)<sub>n</sub>を混合する製造方法もあつたが、ガス拡散電極の電気抵抗が大きくなり放電作動電圧が低下したり、活性炭自体撥水处理されてないため、活性炭表面が電解液で濡れてしまい、長期貯蔵に耐えられない欠点があつた。

本発明は撥水性の微粒子を活性炭表面に部分的に溶着させることにより、ガス拡散電極の電気抵抗、触媒能力を劣化せしめず撥水性を持たせ、長

(3)

らにPTFEフィルムを圧着して、ガス拡散電極を製造するものである。

上記のガス拡散電極を用いて試作した本発明によるPR44型空気電池(A)と、比較のため、撥水处理をしない活性炭を使用したガス拡散電極を用いた同型の従来空気電池(B)、灯油により撥水处理した活性炭を使用したガス拡散電極を用いた同型の従来空気電池(C)とを試作し、初度の電池の内部抵抗、0.9Vまでの放電容量、60%放電時の放電作動電圧を表1に、温度45℃、湿度60%で空気孔を開放して1ヶ月貯蔵後の電池の放電容量と放電作動電圧とを表2に、電池(A)、(B)、(C)とを比較して示した。

表1 初度

|         | 開路電圧<br>[V] | 内部抵抗<br>[Ω] | 0.9Vまでの<br>容量<br>[mAh] | 60%放電<br>時の作動<br>電圧[V] |
|---------|-------------|-------------|------------------------|------------------------|
| 本発明品(A) | 1.42        | 1.2         | 400                    | 1.22                   |
| 従来品(B)  | 1.42        | 1.2         | 390                    | 1.22                   |
| 従来品(C)  | 1.42        | 3.0         | 380                    | 1.18                   |

(5)

期貯蔵特性を向上させるものである。

本発明の実施例の製造方法を説明する。

まず、活性炭もしくは触媒を吸着した活性炭100gを水1ℓに分散せしめ、次に径0.01~50μのPTFEの60重量%の水性分散液を、水で10倍にうすめる。活性炭分散液を攪拌しながらPTFE分散液を100ml滴下する。この量はPTFE固形分と活性炭との重量比が、活性炭を100とすると、0.1:100~40:100の間で良好な結果が得られる。使用する活性炭の種類によつて上記範囲内で適宜調節して用いる。次に上記の混合液を30分攪拌して、活性炭表面にPTFEの微粒子を吸着させ、活性炭を戸過乾燥する。さらに、PTFEの融点以上の温度380℃~400℃で30分加熱し、活性炭表面にPTFEを溶かして溶着せしめる。溶着は活性炭全面を覆うのではなく、活性炭を部分的に撥水化させるため、酸素還元触媒の作用する表面は充分残している。このようにして撥水处理した活性炭80重量%とPTFE粉20重量%とを混合し、ローラーによりシート化し、ニッケルネットを圧着し、さ

(4)

表2 貯蔵後

|         | 0.9Vまでの容量<br>[mAh] | 60%放電時の作動<br>電圧 [V] |
|---------|--------------------|---------------------|
| 本発明品(A) | 390                | 1.20                |
| 従来品(B)  | 260                | 1.10                |
| 従来品(C)  | 300                | 1.12                |

表1, 2の結果から、本発明品は撥水剤を用いているが、同剤を用いない従来電池(B)と電池内部抵抗が同じであり、特に貯蔵後の結果が放電容量と放電作動電圧共に従来品(B)、(C)より優れていることがわかる。

上記実施例では撥水剤としてPTFEを用いたガス拡散電極について記したが、この他に4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体のフッ素系樹脂等の撥水性を有する微粒子を用いても、同様な製造方法で優れた結果を得ることができる。

以上のように、本発明は撥水性を有し貯蔵特性を向上し、合せて電池内部抵抗を小さくし、すぐれたガス拡散電極を得ることができる。

(6)